

## Verfahren zur lokalen Alitierung, Silizierung oder Chromierung von metallischen Bauteilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer lokal begrenzten Diffusionschicht der Oberfläche eines metallischen Bauteils, wobei die Diffusionsschicht durch die Aufnahme von Si-, Al- und/oder Cr in die Oberfläche des metallischen Bauteils gebildet wird.

Mechanisch und thermisch hochbelastete metallische Bauteile werden üblicherweise mit Schutzschichten versehenen, die die Verschleißschutz-Eigenschaften oder auch die Wärmedämm-Eigenschaften verbessern sollen. Um die Anbindung dieser Funktionsschichten zu verbessern ist es üblich, zwischen Bauteil und Funktionsschicht eine speziell angepasste Haftsicht vorzusehen. Derartige Haftsichten müssen unter anderem eine geeignete chemische Zusammensetzung, Rauigkeit und Oberflächentopografie aufweisen. Dabei ist eine rauhe Oberfläche zur Unterstützung der mechanischen Verzahnung der später aufzubringenden Deckschicht, beispielsweise Wärmedämmsschicht, von Vorteil.

Insbesondere bei der Technologie der Gasturbinen, beispielsweise bei der Herstellung von Turbinenschaufeln, werden Haftsichten zwischen dem Bauteil und einer äußeren Wärmedämmsschicht vorgesehenen. Geeignete Wärmedämmsschichten können beispielsweise aus (teil)stabilisiertem ZrO<sub>2</sub> oder auch anderen refraktären Oxiden aufgebaut sein. Die Haftsichten müssen neben der Rauigkeit zur Verklammerung mit der äußeren Schutzschichten bzw. der Wärmedämmsschicht oxidfrei und beständig gegen Heißgaskorrosion sein. Ebenso müssen die Haftsichten einen Ausgleich für die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von metallischem Basismaterial und Wärmedämmsschicht schaffen.

Als Haftsichten sind insbesondere Diffusionsschichten, die Al und gegebenenfalls weitere Übergangsmetalle enthalten, gut geeignet. Die Wahl der in die Diffusionsschicht einzubringenden Zusatzelemente hängt dabei selbstverständlich stark vom Basiswerkstoff ab. Typischerweise wird als Beschichtungsverfahren zur Herstellung der Diffusionsschichten ein Pulverpackverfahren (Out of Pack Process) verwendet. Hierbei wird die zu beschichtende Oberfläche mit Pulvern die die Zusatzelemente enthalten, im Folgenden auch Spen-

derpackung genannt, in Berührung gebracht und auf eine Temperatur erhitzt, bei der eine Diffusion der Elemente des Pulvers in die Oberfläche des Bauteils erfolgen kann. Die Bildung der Diffusionsschichten wird im allgemeinen als Alitieren, Silizieren, Chromieren, etc. bezeichnet, entsprechend der Aufnahme von Al, Si oder Cr.

So wird beispielsweise in der DE 198 24 792 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schicht beschrieben, bei dem ein Schlicker, enthaltend mindestens eines der Elemente Cr, Ni oder Ce, auf ein Bauteil aufgetragenen und getrocknet wird und dann bei Temperaturen zwischen 800°C und 1200°C alitiert wird.

Aus der DE 3883 857 T2 ist ein Verfahren bekannt zur Herstellung einer Diffusionsschicht von Al und weiteren Ferrit-stabilisierenden Elementen für Stähle. Dabei wird einer Packung aus Al-, oder Aluminiumlegierung, sowie den weiteren Elementen, einem Halogenid-Aktivator und gegebenenfalls Füllmitteln hergestellt und das zu beschichtende Bauteil aus Stahl in dieser Packung eingebettet. Hierauf erfolgt die Diffusionsbeschichtung bei Temperaturen oberhalb ca. 1000°C.

Die aufgezeigten Verfahren haben den Nachteil, dass die Ausbildung der Diffusionsschichten nicht lokal eingegrenzt werden kann. Vielmehr wird das gesamte Bauteil unspezifisch mit der Diffusionsschicht versehen. Ein scharfer Übergang zwischen beschichtetem Bereich und unbeschichtetem Bauteil kann nicht realisiert werden. Häufig ist aber gerade eine scharfe Begrenzung des beschichteten Bereichs notwendig. Daher sollte die Diffusionsschicht nur dort abgeschieden werden, wo sie tatsächlich als Haftsicht benötigt wird. Denn da diese Schicht die Oberflächen, bzw. Werkstoffeigenschaften erheblich verändert, kann sie in den übrigen Bereichen des Bauteils zu erheblichen Störungen der Funktionalität führen.

Es ist somit Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Bildung von Diffusionsschichten auf metallischen Bauteilen bereitzustellen, das in einfacher Weise eine lokale Begrenzung von beschichteten und unbeschichteten Bereichen gewährleistet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer lokal begrenzten Diffusionsschicht auf einem metallischen Bauteil durch Alitieren, Silizieren und/oder Chromieren mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1, sowie durch eine Verwendung gemäß Anspruch 8. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Erfindungsgemäß ist somit vorgesehen, die Diffusionsschicht durch einen Pulverpack-Prozess aufzubauen, wobei im Packbettreaktor neben der Spenderpackung auch zumindest eine diffusionssperrende Pulverpackung angeordnet ist, die die Zuführung der Zusatzelemente zu den nicht zu beschichtenden Bereichen des metallischen Bauteils verhindert. Erfindungsgemäß werden als Zusatzelemente, die über die Spenderpackung zugeführt werden sollen, zumindest Cr, Si und/oder Al ausgewählt.

Der erfindungsgemäßen Prozess umfasst zumindest die folgenden wesentlichen Schritte:

- a) Aufbringen einer Cr-, Si- und/oder Al-haltigen Paste, je nach Konsistenz im Folgenden auch als Schlicker bezeichnet, auf die zu beschichtenden Bereiche, wobei die Paste ebenfalls auch Aktivatoren enthält.
- b) Verfestigung der Paste oder des Schlickers zu einer Spenderpackung
- c) Abdeckung der nicht zu beschichtenden Bereiche mit der diffusionssperrenden Pulverpackung
- d) Erhitzung von Bauteil und Pulverpackungen auf eine Temperatur oberhalb 900°C, wobei die Alitierung, Silizierung und/oder Chromierung durchgeführt wird.

Die für den ersten Schritt benötigte Paste, bzw. Schlicker, wird im wesentlichen durch die aufzubringenden Zusatzelemente, insbesondere Cr, Si und/oder Al als reine Metalle oder deren Legierungen, Aktivatoren, Bindemittel und weitere Zuschlagstoffe gebildet.

Die Zusatzelemente können durch die reinen Metalle oder auch Legierungen gebildet werden. Häufig ist es von Vorteil, über die Form von Legierungen mehrere Zusatzelemente gleichzeitig zuzuführen (Co-Diffusion). Bevorzugt werden gleichzeitig Al und Si zugeführt, wobei die Menge des Al, die Menge des Si bei weitem überwiegt.

Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aktivatoren gehören Verbindungen die unter den Reaktionsbedingungen flüchtige, insbesondere molekulare, Halogenide mit den Zusatzelementen bilden können. Bevorzugte Aktivatoren sind  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{AlF}_3$ . Ebenso ist es aber auch möglich dass zumindest ein Teil der Fluoride oder Chloride durch die Zersetzung fluorierter oder chlorierter organischer Bindemittel oder Zuschlagstoffe gebildet wird.

Als Aktivatoren sind die Ammonium-Halogenide von besonderem Interesse, da der als Nebenprodukt gebildete Ammoniak als Reduktionsmittel für die Metalle auftritt. Die unerwünschte Oxidation der Metalle wird dadurch zurückgedrängt.

Als Bindemittel werden im wesentlichen die bei der Herstellung von Pasten oder Schlickern üblichen organischen Bindemittel verwendet.

Im Folgenden sind Beispiele für die erfindungsgemäß geeigneten Feststoffzusammensetzungen der Schlicker oder Pasten zu finden. Sie sollen den Gegenstand der Erfindung lediglich näher erläutern und sind keinesfalls einschränkend zu verstehen. Die angegebenen Zahlenwerte sind als ungefähre Angaben zu verstehen.

Feststoffe für Paste zum Alitieren:

Pulver aus Al, AISi, AlTi, AlCo und/oder AlCr: 5- 50 Gew%

Pulver aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5-50 Gew%

Organisches Bindemittel: 1-15 Gew%

Aktivator aus  $\text{NH}_4\text{F}$  und/oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 0,5-2 Gew%

Feststoffe für Paste zum Silizieren:

Pulver aus Si: 5- 50 Gew%

Pulver aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 5-50 Gew%

Organisches Bindemittel: 1-15 Gew%

Aktivator aus NH<sub>4</sub>F und/oder NH<sub>4</sub>Cl: 0,5-2 Gew%

Feststoffe für Paste zum Chromieren:

Pulver aus Cr: 5- 50 Gew%

Pulver aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5-50 Gew%

Organisches Bindemittel: 1-15 Gew%

Aktivator aus NH<sub>4</sub>F und/oder NH<sub>4</sub>Cl: 0,5-2 Gew%

Die Feststoffe werden typischerweise mit Wasser und/oder Alkoholen vermischt und zu einer Paste oder einem Schlicker weiterverarbeitet. Besonders bevorzugt wird hierbei eine Paste hergestellt, die die Konsistenz einer plastisch formbaren Masse aufweist.

Bei den organischen Bindemitteln kann es sich selbstverständlich auch um flüssige Verbindungen handeln.

Im weiteren Prozessablauf wird die Paste oder der Schlicker auf die zu beschichtenden Bereiche aufgebracht und verfestigt. Die Verfestigung erfolgt typischerweise durch Trocknung in einem Ofen oder dergleichen.

Hierdurch wird eine feste und an der Oberfläche des metallischen Bauteils anhaftende Spenderpackung gebildet.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das metallische Bauteil, zumindest auf den Oberflächen, die später im Kontakt mit dem Pulverpackung stehen, bzw. die in den Packbettreaktor hineinragen, mit einer Trennschicht versehen. Die Trennschicht soll die spätere Ablösung der Pulverpackungen nach der Bildung der Diffusionsschicht erleichtern. Die Trennschicht wird durch poröses und gegenüber Basismetall und Zusatzelementen weitgehend inertes Material gebildet. Bevorzugt handelt es sich bei der Trennschicht um eine dünne Schicht aus refraktären Oxiden, insbesondere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Schichtdicke liegt im allgemeinen bei ca. 0,02 bis 3 mm.

Die Trennschicht kann durch gängige Beschichtungsverfahren zur Bildung von Dickschichten aufgebracht werden. In einer bevorzugten Variante wird ein Schlicker aufgebracht, beispielsweise durch Aufstreichen, Tauchen oder Aufspritzen. Der Schlicker ist im wesentlichen durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Bindemittel gebildet.

Im darauffolgenden Verfahrensschritt (c) wird das mit dem Packbett versehene Bauteil zumindest zum Teil in einen Packbettreaktor eingebracht.

Die erfindungsgemäße Anordnung im Packbettreaktor soll anhand der beispielhaften Fig. 1 näher erläutert werden, wobei die Abbildung nur eine beliebige möglicher weiterer erfindungsgemäßer Varianten darstellt.

Fig. 1 zeigt die Alitierung von damper pockets einer Turbinenschaufel in einem Packbettreaktor (1) mit Turbinenschaufelende (2), dessen Schaufelfuß (3) in den Packbettreaktor hineinragt und der mit einer Trennschicht (4) aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet ist, sowie die um die damper pockets angeordnete Spenderpackung (5) und die diffusionssperrende Pulverpackung (6).

Der Reaktor (1) ist bevorzugt eine einfache Vorrichtung zum Halten des Bauteils und zur Aufnahme der Pulverschüttung bzw. der diffusionssperrenden Pulverpackung. Der Reaktor kann beispielsweise durch eine Metallkapsel gebildet werden, in welche das Bauteil mit den zu beschichtenden Bereichen hineinragt. Darauf wird das Bauteil (3) mit beschichteten und angrenzenden unbeschichteten Bereichen, sowie die Spenderpackung (5) mit der diffusionssperrenden Pulverpackung (6) überschichtet.

Die diffusionssperrende Pulverpackung hat die erfindungsgemäße Wirkung, die flüchtigen Verbindungen der Zusatzelemente zurückzuhalten beziehungsweise zu binden, so dass eine Beschichtung der nicht direkt mit der Spenderpackung in Verbindung stehenden Oberflächen des metallischen Bauteils unterdrückt oder ganz vermieden wird. Bei dem für die diffusionssperrende Wirkung verantwortlichen Material dieser Pulverpackung handelt es sich um Metalle, die die Zusatzelemente chemisch binden können. Typischerweise werden hierbei Ni, Co und/oder Fe-Legierungen eingesetzt. Bevorzugt weist die diffusionssperrende Pulverpackung Metallpulver mit ähnlicher oder gleicher Zusammensetzung, wie das zu

beschichtende metallische Bauteile auf. Hierdurch wird die Kontamination des metallischen Bauteils durch Elemente aus der diffusionssperrenden Pulverpackung vermieden. Besonders bevorzugt sind Ni-, oder Ni-Legierungen.

Als weitere Komponente der diffusionssperrenden Pulverpackung sind erfindungsgemäß Aktivatoren enthalten. Dabei können die gleichen oder auch verschiedene Aktivatoren wie in der Spenderpackung gewählt werden. Durch die in dieser äußeren Pulverpackung vorhandenen Aktivatoren wird der während der Diffusionsreaktion stattfindende Aktivatorverlust im Bereich der Spenderpackung in vorteilhafter Weise verringert.

Eine bevorzugte Zusammensetzung der diffusionssperrenden Pulverpackung weist mindestens 50% Metallpulver und einen Gehalt an Aktivator im Bereich von 0,2 bis 5 Gew% auf. Als weitere Komponenten können inerte Stoffe, wie beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , enthalten sein.

Abschließend erfolgt im Packbettreaktor die eigentliche Diffusionsbeschichtung. Hierzu wird der Reaktor auf eine Temperatur oberhalb 900°C erhitzt. Bevorzugt wird der Reaktor unter Inert- oder Schutzgas gefahren, wobei hier Ar und/oder  $\text{H}_2$  besonders bevorzugt sind. Insbesondere wird durch die reduzierenden Bedingungen unter  $\text{H}_2$  die Oxidbildung verhindert oder zumindest zum Teil rückgängig gemacht.

In diesem Verfahrensschritt wird bevorzugt eine Alitierung, Silizierung und/oder Chromierung durchgeführt.

Die Wahl der Prozesstemperaturen- und -zeiten sind von den gewählten Bauteilen, Spenderpackungen und der gewünschten Schichtkonsistenz abhängig. Für Cr-, Ni-, oder Co-Basislegierungen liegen die Prozesstemperaturen zur Alitierung typischerweise im Bereich von 750 bis 1200°C, bei Haltezeiten von 1 bis 20 h; beim chromieren werden typischerweise 900 bis 1200°C bei gleicher Haltezeit gewählt.

Gegebenenfalls können die metallischen Bauteile auch bereits metallische Beschichtungen tragen. Hierdurch kann gegebenenfalls eine geringfügige Anpassung der Verfahrensparameter gegen über den nicht beschichteten Bauteilen notwendig sein. Die wesentlichen Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens bleiben jedoch im Prinzip unverändert.

Innerhalb des Reaktors werden die chemischen Komponenten, die für die Oberflächenbehandlung notwendig sind, *in situ* gebildet. Dabei spielen insbesondere die Bildung und Zer-

setzung von gasförmigen Metallhalogeniden eine wesentliche Rolle, die zur Diffusion bestimmten Metalle aus dem Packbett an die Oberfläche des metallischen Bauteils zu transportieren.

Die Metallhalogenide werden *in situ* durch die Halogenid-haltigen Aktivatoren gebildet. Die in den Bereich der diffusionssperrenden Pulverpackung gelangenden gasförmigen Metallhalogenide werden durch die Metallpulver gebunden und an der Diffusion in die nicht beschichteten Bereiche gehindert.

**Beispiel:**

Im Folgenden wird exemplarisch die lokal auf den Bereich der Damper Pockets begrenzte Alitierung einer Laufschaufel für Gasturbinen ausgeführt.

Zur Herstellung der Alitier-Paste wurden 10g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (Spritzpulver), 10 g Al-Pulver und 0,2 g  $\text{NH}_4\text{F}$  gemischt und mit einer bindemittelhaltigen alkoholischen Wasserlösung angefeuchtet.

Die Paste wies hierauf eine knetmassenartige Konsistenz auf. Die Paste wurde auf die Damper Pockets aufgedrückt und bei ca. 50°C im Umluftofen getrocknet. Die so präparierte Laufschaufel wurde in einen Metallkasten eingepasst, wobei nur das Schaufelende, gemäß der schematischen Fig. 1 in den hierdurch gebildeten Packbettreaktor ragte. Der Durchtritt der Schaufel wurde durch etwas Paste abgedichtet. Der Reaktor wurde hierauf bis auf etwa die doppelte Höhe der Damper Pockets mit diffusionssperrendem Abdeckpulver (Pulverpackung) aufgefüllt. Diese Pulverpackung wurde aus Ni-Basiswerkstoff-Pulver mit 1 Gew%  $\text{NH}_4\text{F}$  gebildet.

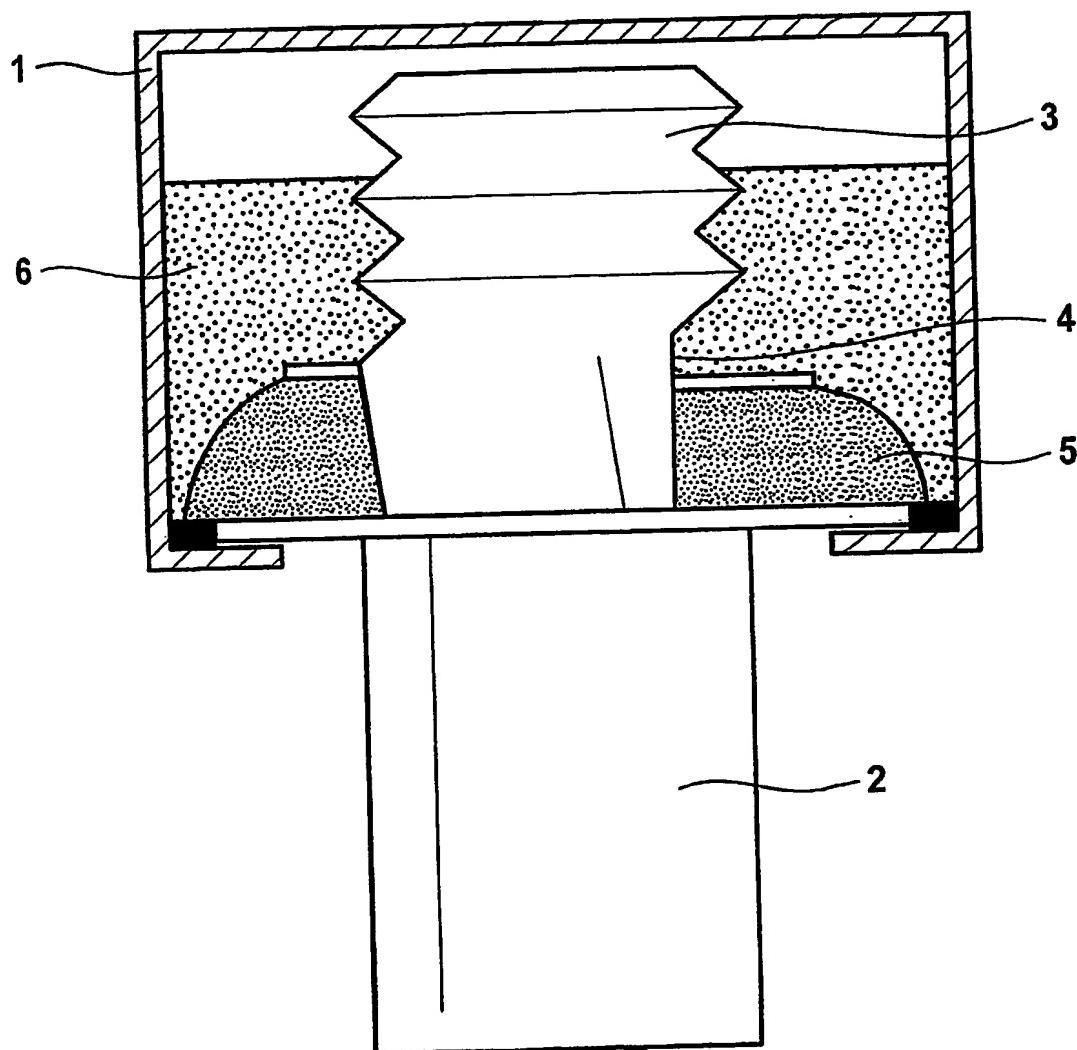
Die Alitierung erfolgte bei einer Starttemperatur von 1080°C und einer Haltestufe bei 1050°C mit einer Dauer von 4 h. Als Schutzgas wurde mit Ar und H<sub>2</sub> gespült.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer lokal begrenzten Diffusionsschicht auf einem metallischen Bauteil durch Alitieren, Silizieren und/oder Chromieren **dadurch gekennzeichnet, dass es zumindest die folgenden Schritte umfasst:**
  - Aufbringen einer Cr-, Si- und/oder Al-haltigen und Aktivatoren-haltigen Paste auf die zu beschichtenden Bereiche des metallischen Bauteils
  - Verfestigung der Paste zu einer Spender-Packung
  - Abdeckung der an die Spender-Packung angrenzenden nicht zu beschichtenden Bereiche mit einer diffusionssperrenden Pulverpackung
  - Erhitzung auf eine Temperatur oberhalb 900°C zur Durchführung der Alitierung, Silizierung und/oder der Chromierung.
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Bauteile zumindest an den zu beschichtenden Bereichen vor dem Aufbringen der Paste mit einer porösen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Trennschicht bedeckt wird.**
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, dass die diffusionssperrende Pulverpackung Metallpulver mit ähnlicher oder gleicher Zusammensetzung, wie das zu beschichtende metallische Bauteile enthält.**
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass das Metallpulver der diffusionssperrenden Pulverpackung aus Ni-, oder Ni-Legierung besteht.**
5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass die diffusionssperrende Pulverpackung Aktivatoren enthält.**
6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass die diffusionssperrende Pulverpackung, die Paste und/oder die Spender-Packung Aktivatoren in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew% enthält.**

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivatoren im wesentlichen durch NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>Cl und/oder AlF<sub>3</sub> gebildet werden.
8. Verwendung eines Verfahrens nach einem der vorangegangenen Ansprüche bei der Herstellung von Turbinenschaufeln.

1 / 1

**Fig. 1**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/002114

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C23C10/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 824 122 A (COOK G,US ET AL) 16 July 1974 (1974-07-16) column 3, line 9 - line 35; figures 1,5a-5e column 9, line 13 - line 21 column 11, line 16 - line 24; claims 1,2,4,6,9,11; examples I,II,II column 2, line 26 - line 28 -----	1,7,8
Y	EP 0 837 153 A (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 22 April 1998 (1998-04-22) column 3, line 51 - line 54 column 1, line 5 - line 10; claim 1 -----	1,7,8 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 2005

Date of mailing of the international search report

10/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE2004/002114

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 997 604 A (RAFFERTY ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) column 2, line 12 - line 19 column 2, line 63 - line 64 column 3, line 28 - line 51 -----	1,7,8
A	GB 1 288 117 A (O.N.E.R.A.) 6 September 1972 (1972-09-06) page 2, line 62 - page 3, line 1 page 3, line 5; example I page 6, line 4 - line 8 page 6, line 67 - line 96; claims 1,5,6,10; figures 1-5 -----	1,7,8
A	GB 779 972 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 24 July 1957 (1957-07-24) page 1, line 69 - line 85 page 2, line 1 - line 9 page 2, line 26 - line 32; figure 1 -----	1
A	US 4 181 758 A (ELAM, RICHARD C) 1 January 1980 (1980-01-01) claims 1,10 -----	1
A	GB 2 210 387 A (* ROLLS-ROYCE PLC) 7 June 1989 (1989-06-07) page 4, paragraph 3; claims 1-10; figure 1 -----	3,4
A	GB 1 186 924 A (O.N.E.R.A.) 8 April 1970 (1970-04-08) claim 1 -----	1
A	US 3 415 672 A (LEVINSTEIN MOSES A ET AL) 10 December 1968 (1968-12-10) claims 5,6; example 2 -----	2
A	US 5 194 219 A (BALDI ET AL) 16 March 1993 (1993-03-16) examples 9,10 -----	5,6

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

 International Application No  
 PCT/DE2004/002114

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 3824122	A	16-07-1974	CA 967819 A1 FR 2144716 A1 US 3903338 A		20-05-1975 16-02-1973 02-09-1975
EP 0837153	A	22-04-1998	US 6022632 A EP 0837153 A2 JP 10130863 A SG 53074 A1 US 6045863 A		08-02-2000 22-04-1998 19-05-1998 28-09-1998 04-04-2000
US 5997604	A	07-12-1999	AU 4723199 A EP 1090161 A1 JP 2002519511 T WO 0000665 A1 US 6475297 B1		17-01-2000 11-04-2001 02-07-2002 06-01-2000 05-11-2002
GB 1288117	A	06-09-1972	BE 752651 A1 CA 937828 A1 DE 2032418 A1 FR 2048063 A5 US 3948687 A US 3801357 A US 3948689 A US 3958046 A US 3958047 A US 4208453 A		01-12-1970 04-12-1973 21-01-1971 19-03-1971 06-04-1976 02-04-1974 06-04-1976 18-05-1976 18-05-1976 17-06-1980
GB 779972	A	24-07-1957	FR 1159570 A		30-06-1958
US 4181758	A	01-01-1980	US 4128522 A DE 2733908 A1 FR 2359965 A1 GB 1535691 A		05-12-1978 02-02-1978 24-02-1978 13-12-1978
GB 2210387	A	07-06-1989	NONE		
GB 1186924	A	08-04-1970	FR 1490744 A BE 700348 A DE 1621303 A1 SE 330115 B		04-08-1967 01-12-1967 13-05-1971 02-11-1970
US 3415672	A	10-12-1968	BE 672291 A DE 1521269 A1 GB 1100176 A		16-03-1966 09-10-1969 24-01-1968
US 5194219	A	16-03-1993	US 4708913 A US 4617202 A US 4615920 A US 4694036 A US 4830931 A US 4845139 A US 4820362 A US 4824482 A US 4799979 A US 4871708 A US 5128179 A US 4927798 A US 4880483 A		24-11-1987 14-10-1986 07-10-1986 15-09-1987 16-05-1989 04-07-1989 11-04-1989 25-04-1989 24-01-1989 03-10-1989 07-07-1992 22-05-1990 14-11-1989

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002114

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5194219	A	US	5182078 A	26-01-1993
		US	4970114 A	13-11-1990
		US	4965095 A	23-10-1990
		US	4977036 A	11-12-1990
		US	4957421 A	18-09-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002114

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C23C10/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 3 824 122 A (COOK G, US ET AL) 16. Juli 1974 (1974-07-16) Spalte 3, Zeile 9 – Zeile 35; Abbildungen 1,5a-5e Spalte 9, Zeile 13 – Zeile 21 Spalte 11, Zeile 16 – Zeile 24; Ansprüche 1,2,4,6,9,11; Beispiele I,II,II Spalte 2, Zeile 26 – Zeile 28 -----	1,7,8
Y	EP 0 837 153 A (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 22. April 1998 (1998-04-22) Spalte 3, Zeile 51 – Zeile 54 Spalte 1, Zeile 5 – Zeile 10; Anspruch 1 ----- -/-	1,7,8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussellung oder andere Maßnahmen bezieht	*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
*P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
3. Februar 2005	10/02/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlana 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Eisen, D

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002114

**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 997 604 A (RAFFERTY ET AL) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) Spalte 2, Zeile 12 – Zeile 19 Spalte 2, Zeile 63 – Zeile 64 Spalte 3, Zeile 28 – Zeile 51 -----	1,7,8
A	GB 1 288 117 A (O.N.E.R.A.) 6. September 1972 (1972-09-06) Seite 2, Zeile 62 – Seite 3, Zeile 1 Seite 3, Zeile 5; Beispiel I Seite 6, Zeile 4 – Zeile 8 Seite 6, Zeile 67 – Zeile 96; Ansprüche 1,5,6,10; Abbildungen 1-5 -----	1,7,8
A	GB 779 972 A (GENERAL MOTORS CORPORATION) 24. Juli 1957 (1957-07-24) Seite 1, Zeile 69 – Zeile 85 Seite 2, Zeile 1 – Zeile 9 Seite 2, Zeile 26 – Zeile 32; Abbildung 1 -----	1
A	US 4 181 758 A (ELAM, RICHARD C) 1. Januar 1980 (1980-01-01) Ansprüche 1,10 -----	1
A	GB 2 210 387 A (* ROLLS-ROYCE PLC) 7. Juni 1989 (1989-06-07) Seite 4, Absatz 3; Ansprüche 1-10; Abbildung 1 -----	3,4
A	GB 1 186 924 A (O.N.E.R.A.) 8. April 1970 (1970-04-08) Anspruch 1 -----	1
A	US 3 415 672 A (LEVINSTEIN MOSES A ET AL) 10. Dezember 1968 (1968-12-10) Ansprüche 5,6; Beispiel 2 -----	2
A	US 5 194 219 A (BALDI ET AL) 16. März 1993 (1993-03-16) Beispiele 9,10 -----	5,6

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002114

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3824122	A	16-07-1974	CA FR US	967819 A1 2144716 A1 3903338 A	20-05-1975 16-02-1973 02-09-1975
EP 0837153	A	22-04-1998	US EP JP SG US	6022632 A 0837153 A2 10130863 A 53074 A1 6045863 A	08-02-2000 22-04-1998 19-05-1998 28-09-1998 04-04-2000
US 5997604	A	07-12-1999	AU EP JP WO US	4723199 A 1090161 A1 2002519511 T 0000665 A1 6475297 B1	17-01-2000 11-04-2001 02-07-2002 06-01-2000 05-11-2002
GB 1288117	A	06-09-1972	BE CA DE FR US US US US US US	752651 A1 937828 A1 2032418 A1 2048063 A5 3948687 A 3801357 A 3948689 A 3958046 A 3958047 A 4208453 A	01-12-1970 04-12-1973 21-01-1971 19-03-1971 06-04-1976 02-04-1974 06-04-1976 18-05-1976 18-05-1976 17-06-1980
GB 779972	A	24-07-1957	FR	1159570 A	30-06-1958
US 4181758	A	01-01-1980	US DE FR GB	4128522 A 2733908 A1 2359965 A1 1535691 A	05-12-1978 02-02-1978 24-02-1978 13-12-1978
GB 2210387	A	07-06-1989	KEINE		
GB 1186924	A	08-04-1970	FR BE DE SE	1490744 A 700348 A 1621303 A1 330115 B	04-08-1967 01-12-1967 13-05-1971 02-11-1970
US 3415672	A	10-12-1968	BE DE GB	672291 A 1521269 A1 1100176 A	16-03-1966 09-10-1969 24-01-1968
US 5194219	A	16-03-1993	US US US US US US US US US US US US US	4708913 A 4617202 A 4615920 A 4694036 A 4830931 A 4845139 A 4820362 A 4824482 A 4799979 A 4871708 A 5128179 A 4927798 A 4880483 A	24-11-1987 14-10-1986 07-10-1986 15-09-1987 16-05-1989 04-07-1989 11-04-1989 25-04-1989 24-01-1989 03-10-1989 07-07-1992 22-05-1990 14-11-1989

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002114

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5194219	A	US 5182078 A	26-01-1993
		US 4970114 A	13-11-1990
		US 4965095 A	23-10-1990
		US 4977036 A	11-12-1990
		US 4957421 A	18-09-1990